

2012 年度 修士論文要旨

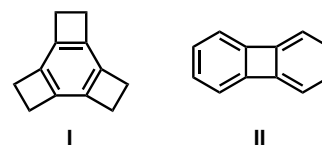
## 酸素官能性ポリシクロブタベンゼンを用いた

新奇  $\pi$  共役系分子の合成

関西学院大学大学院理工学研究科

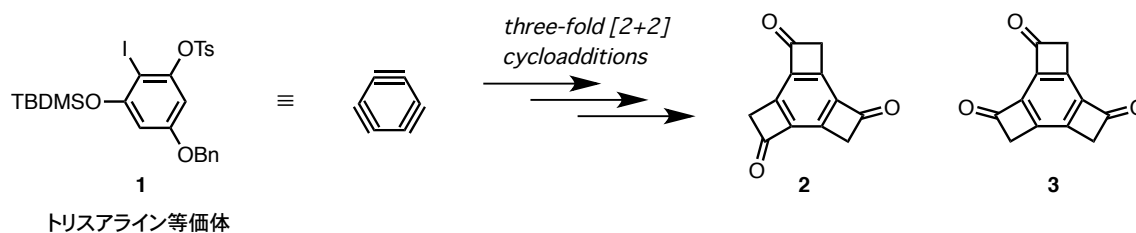
化学専攻 羽村研究室 坂元 雄飛

高ひずみ化合物は、その特徴的な構造に由来する独特の反応性や物性を秘め、それらを利用した新しい合成手法の開発や機能性分子の創製が期待される。中でも、芳香環に複数の四員環が縮環したトリシクロブタベンゼン **I** やビフェニレン **II** は、芳香族性の観点から古くより高い関心を集めてきた。しかし、四員環上に置換基を持つトリシクロブタベンゼン誘導体や、芳香環上に置換基を持つ置換ビフェニレンの合成法は少なく、それらの化学的性質は十分に明らかにされていない。本修士課程研究では、四員環上に種々の置換基を持つ様々なトリシクロブタベンゼンの合成を行うとともに、これらの潜在的な反応性を十分に引き出すため、これらの連続的な環形成反応を利用した拡張  $\pi$  共役系分子の合成を目指して、検討を行った。また、ベンザインの二量化反応を鍵とするテトラシクロブタビフェニレンの合成も試みた。

1. トリシクロブタベンゼンの多重環形成反応による拡張  $\pi$  共役系分子

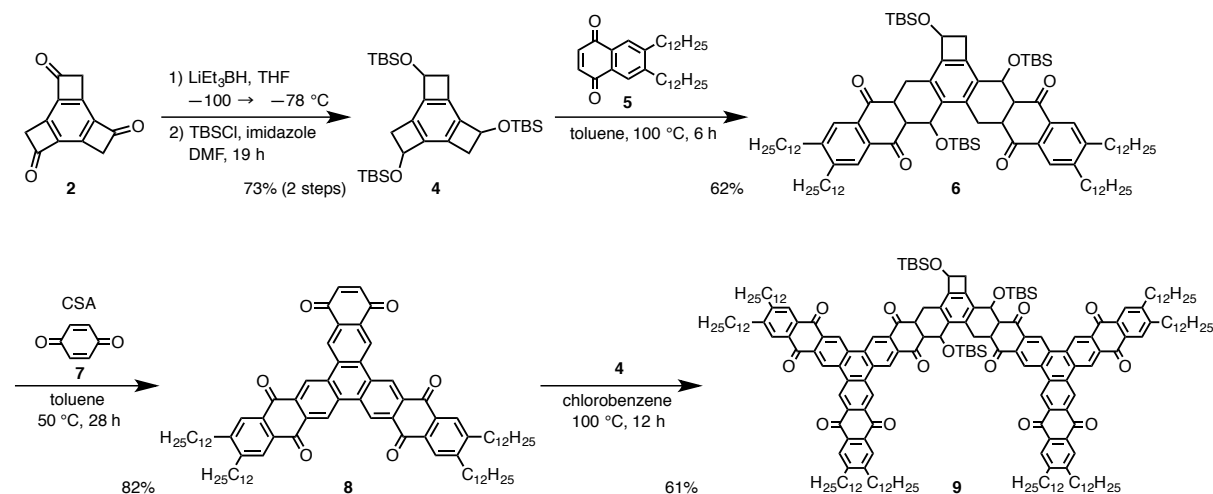
## の合成

先に当研究室では、ベンザインとケテンシリルアセタールの[2+2]環付加反応の反復利用により、四員環上に酸素官能基を持つトリシクロブタベンゼン（例えば、**2**, **3**）が効率良く合成できることを見出している。



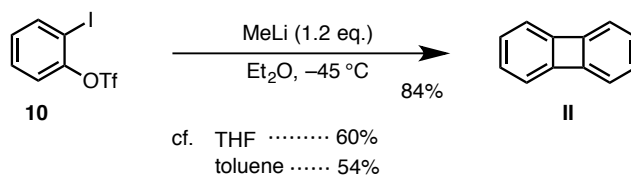
そこでまずはじめに、これらの化合物を変換して得られるアルコキシ置換体の反応性について調べることにした。すなわち、トリケトン **2** に  $\text{LiEt}_3\text{BH}$  を作用させ、三つのカルボニル基を還元した後、生じた水酸基をシリル化してトリシリルエーテル **4** を得た。次に、これを親ジェン体 **5** の共存下で  $100^\circ\text{C}$  に加熱すると、二方向での選択的な環形成反応が進行し、二重付加体 **6** を与えた。さらに、二重付加体 **6** を今度はベンゾキノン **7** と CSA とともに  $50^\circ\text{C}$  に加熱したところ、残りの四員環部分で環形成反応が進行し、キノン **8** が得られた。このようにして合成したキノン **8** は電子受容部位を持つため、これをジェ

ノフィルとするさらなる $\pi$ 電子系の拡張を行うことが可能である。実際、キノン**8**をトリシリルエーテル**4**とともに  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  に加熱すると、高度に縮環した化合物**9**を得ることができた。



## 2. ベンザインの二量化反応によるポリシクロブタビフェニレンの合成

ビフェニレン**II**は、独特な $\pi$ 共役構造に由来する化学的性質に興味を持たれるが、これらを合成する一般性の高い合成手法はほとんどない。一方、最近当研究室では、ヨードトリフラート**10**にMeLiを作用させると、ベンザインの二量化反応が進行し、ビフェニレン**II**を与えることを見出している。そこでまず、この二量化反応の一般性について調べることにした。すなわち、ヨードトリフラート**10**のトルエン溶液に $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ でMeLiを作用させたところ、ビフェニレン**II**が収率54%で得られた。反応条件について詳しく調べたところ、溶媒としてEt<sub>2</sub>Oを用いた時に、最も良い結果を与えることができた。



そこで次に、上述の知見をもとにポリシクロブタビフェニレンの合成を試みた。すなわち、ベンザインの[2+2]環付加反応を繰り返して合成できるジシクロブタベンゼン**11**のEt<sub>2</sub>O溶液に $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ でMeLiを作用させたところ、原料は速やかに消失した。現在のところ、目的物の単離・精製には至っていないが、ESI-TOFMS ( $m/z$  519.2 [ $\text{M}+\text{Na}^+$ ])によって、目的化合物**12**の分子イオンピークを確認することができており、**12**の合成に向けて鋭意検討中である。

